

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63080471 A**

(43) Date of publication of application: **11.04.88**

(51) Int. Cl

H01M 2/08

(21) Application number: **61226707**

(22) Date of filing: **25.09.86**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **ITO RYOICHI
YOKOYAMA TAKAO
SAWAI TADASHI**

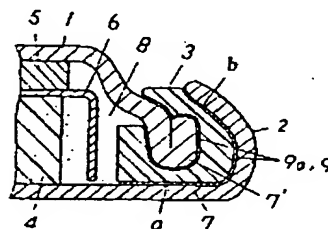
(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE CELL

(57) Abstract:

PURPOSE: To sharply improve a liquid leakage resistance property and a retention property by using a sealing material mainly composed of pitch and mixed with a specific quantity of spherical silicon resin fine powder as a sealing material.

CONSTITUTION: A sealing material mainly composed of pitch and mixed with 5@20 weight % of spherical silicone resin fine powder is used as a sealing material. When such a filler closely fills the part 7, where a sealing ring 3 made of synthetic resin faces a cell casing 2, and the part 7', where the sealing ring 3 faces a sealing plate 1, said filler provides extremely good tightness to either of the sealing ring 3, the cell casing 2 and the sealing plate 1 and being insoluble in an electrolyte thus being able to fully hold gas-tightness of the sealing part.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-80471

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月11日

H 01 M 2/08

T-6435-5H

X-6435-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 非水電解液電池

⑯ 特 願 昭61-226707

⑰ 出 願 昭61(1986)9月25日

⑱ 発 明 者	伊 藤 良 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	横 山 孝 男	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	沢 井 忠	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑳ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
㉑ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1、発明の名称

非水電解液電池

2、特許請求の範囲

- (1) 端子部材と、絶縁性封口部材との間に、ビッチを主成分とし、これに5~20重量%の球状シリコーン樹脂微粉末を混合した封止剤を介在したことを特徴とする非水電解液電池。
- (2) 前記封止剤が正、負いずれか一方極の端子を兼ねた皿状電池ケースと絶縁封口リングとの間、及び他方極の端子を兼ねた皿状封口板と前記絶縁封口リングとの間にそれぞれ介在している特許請求の範囲第1項記載の非水電解液電池。
- (3) 前記封止剤が、正、負いずれか一方極の端子を兼ねた缶状電池ケースと絶縁封口板との間、及び絶縁封口板とこれにかしめつけた他方極端子であるかしめ鉋との間にそれぞれ介在している特許請求の範囲第1項記載の非水電解液電池。
- (4) 前記封止剤が、正、負いずれか一方極の端子を兼ねた細筒状電池ケースとスリーブ状絶縁封

口体との間、及び他方極端子を兼ねた集電棒と前記スリーブ状絶縁体との間にそれぞれ介在されている特許請求の範囲第1項記載の非水電解液電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、リチウム、マグネシウム、カリウム等の活性軽金属を負極活物質とし、フッ化炭素、二酸化マンガ、酸化銅等からなる正極活物質、非水電解液を用いた非水電解液電池に関し、耐漏液性及び保存性能を大幅に向上させることを目的とするものである。

従来の技術

従来、この系の電池は、製造後保存日数が経過するに従い、漏液発生率が増大したり、自己放電が進行し、保存後の容量がかなり低下する欠点があった。これらの欠点は封口構造の不完全によるものが圧倒的に多く、扁平型、円筒型、細型いずれの形状の電池においても、完全密封すれば、これらの欠点は殆んど解消される。

従来から電池を完全密封する目的で、種々の試みがなされたが、上記欠点を完全解消するには至らなかった。その一例として扁平型非水電解液電池につき述べる。従来の電池は、第1図、第2図に示すような構造であり、完全密封することを目的としてケース2を封口金型で第2図のように曲げることにより、合成樹脂製の絶縁封口リング3のa部、b部を20〜50%変型圧縮し、封口板1とケース2とで封口リングを挟みこむ構造をとっていた。更に封口を完全にする目的で封口リングと正極ケースの相対する部分7及び封口リングと負極封口板との相対する部分7'にポリブテン或いはポリイソブチレン等の高分子シール材9を塗布或いは充填していた。

発明が解決しようとする問題点

しかしこの系の電池においては、プロピレンカーボネート、ジメトオキシエタン、アープチロラクトン等を単体或いは混合溶液とし、これにホウフ化リチウムや過塩素酸リチウムを溶解したものを電解液8として一般に使用しており、これら

を混合したシール材を用いたものである。

作用

このビッチを主成分とし、これに5〜20重量%の球状シリコン樹脂微粉末を混合した封止材を用いれば、耐漏液性能及び保存特性の良好な非水電解液電池を提供できる。

実施例

以下本発明の実施例を図面と共に説明する。

第1図およびそのA部の拡大図を示す第2図において、1は負極活物質リチウム6を圧着した皿状の封口板であり、その容器内にポリプロピレンからなるセパレータ6と、フッ化炭素、二酸化マンガン、酸化銅等を正極活物質とした成型正極合剤4を載置し、プロピレンカーボネート及びジメトオキシエタンを主成分とする非水電解液8を封入し、封口リング3と皿状正極ケース2とが相対する部分7と封口リング3と封口板1とが相対する部分7'に、例えばビッチと球状シリコン樹脂微粉末との混合物からなる柔軟性、密着性のある封止剤9aを隙間なく介在させ、負極封口板1

はいずれも揮発性の有機溶媒であるため、電池製造後の保存中に上記シール材が少しずつではあるが、溶媒に溶解したり、膨潤軟化する欠点があり、その結果長期保存の後において、電解液がシール部である7及び7'の部分を経由して漏出し、耐漏液性能が著しく劣っていた。又、上記シール材の溶解・膨潤軟化現象は、高温に保存される程、その傾向が顕著になり、45℃保存、80℃保存、高温-低温サイクル試験等の扁平型電池における一般的漏液試験方法において、上記シール材が電池外へ押し出されたり、耐漏液性能が著しく悪化するという欠点があった。

この発明は前記問題を解消した耐漏液性能及び保存特性の良好な非水電解液電池を提供せんとするものである。

問題点を解決するための手段

前記問題点を解決するため本発明は、封止材として従来のポリブテン或いはポリイソブチレン等の高分子シール材に代えて、ビッチを主成分としこれに5〜20重量%の球状シリコン樹脂微粉

と正極ケース2とで、封口リング3を挟みこんで完全に密封したものである。

本発明によるビッチと球状シリコン樹脂微粉末との混合物は適切な配合比とすることにより、封止剤として具備すべき次の諸条件をすべて満足させることができる。(1)電池の保存中に有機電解液に溶けたり、膨潤軟化しないこと。(2)合成樹脂製絶縁封口リング3が溶融又は軟化・変形しないような温度で、封口リング3と正極ケース2とが相対する部分7及び封口リング3と負極封口板1とが相対する部分7'に隙間なく塗布或いは充填できること。(3)封口リング3、正極ケース2、負極封口板1のいずれにも、強固に液密的に密着することである。

本発明による球状シリコン樹脂微粉末を5〜20重量%混合したビッチ主体の封止剤は、従来封止剤として使用されていたポリブテンやポリイソブチレン等の高分子化合物に比べ、非水電解液電池等に用いられる有機電解液に接しても極めて溶解しにくく、かつ膨潤しない特長がある。

又、45℃乃至60℃という高温においても、ポリブテンやポリイソブチレン等に比較して、流動性が少なく、かつ金属及び樹脂等への密着性に優れているので、電池外に流出せず、非常に優れた耐漏液性能を示す。

第3図に、球状シリコーン樹脂微粉末を種々の割合に混合したビッチ主体の封止剤を封口部に充填してなる電池についての漏液試験結果を示す。なお、この第3図においてそれぞれのサンプルは200個とし、

- (a)は球状シリコーン樹脂微粉末（粒径1〜5 μ ）を混合したビッチ主体の封止剤を備えた電池の常温で100日保存後の漏液率、
- (b)は(a)と同じ封止剤を備えた電池の45℃で100日保存後の漏液率、
- (c)は(a)と同じ封止剤を備えた電池の高温（60℃）と低温（-10℃）での保存をくり返すサイクル試験（MIL-STD-202D-106C）を10日実施後、常温で90日間放置した後の漏液率、

封止剤としての役目を果さなくなるため、電池の漏液率が非常に高くなるものと考えられる。

上記の性質を備えた混合物として、以下例を挙げて説明する。

ビッチとしてブロンアスファルト10-20（温度25℃における針入度10〜20 $\frac{mm}{mm}$ 、試験法はJIS-K-2207による）90重量部に対し、球状シリコーン樹脂微粉末（平均粒径2 μ ）10重量部を均一に溶解し混合したものを封止剤に用いた。この封止剤を実際に所定の部分に塗布或いは充填する場合は、合成樹脂製封口リング3が軟化しない温度60℃以下で塗布或いは充填する必要があるため、封止剤の流動性をあげる目的で、上記混合物1重量部を有機溶剤、例えばトルエン或いはトルエンと石油ベンジンの混合物2重量部に均一に溶解・混合したものを使用し、塗布或いは充填後、有機溶剤のみを蒸発・乾燥させた。

上記のような充填物を、合成樹脂製封口リング3と電池ケース2が相対する部分7、及び封口リング3と封口板1が相対する部分7'に隙間なく充

填すれば、この充填物は封口リング3、電池ケース2、及び封口板1のいずれに対しても密着が極めて良好であり、かつ電解液に溶解しないため、封口部の気密性は十分に保持される。従って、電池の耐漏液性能は大巾に向上し、更に保存中の電解液の逸散がないので、保存性能も大巾に向上する。

次に前記した本発明の封止剤を使用した封口構造を持つ扁平型非水電解液電池Aと、従来のポリイソブチレンを封止剤として使用した同型電池Bの保存後の放電性能比較、及び耐漏液性能比較を第1表、第2表に示す。なおA、Bいずれの電池も外径23.0 $\frac{mm}{mm}$ 、電池総高2.0 $\frac{mm}{mm}$ のものとした。

但し、放電性能は20℃の温度下で、30 $\frac{mA}{g}$ の負荷を接続して連続放電を行ない、2.4Vに電圧低下するまでの累積平均放電持続時間で示した。又耐漏液性能については(1)45℃で100日間放置後の漏液電池個数、(2)60℃で100日間放置後の漏液電池個数、(3)高温（60℃）と低温（-10℃）での保存をくり返すサイクル試験（MIL-STD-202D-106C）を10日実施後、常温で90日間放置した後の漏液電池個数を示した。

これはビッチ単体、もしくは球状シリコーン樹脂微粉末の混合率が5重量%よりも少ない配合比率の領域では、封止剤としての柔軟性に乏しく、又封口リング、電池ケース、封口板のそれぞれに対する密着力が弱く、剝離しやすいため、封口板と封口リングとの間、及び電池ケースと封口リングとの間から電解液が容易に漏出し、漏液率が高くなっているものと考えられる。

一方、その混合率を20重量%よりも多くすると、封止剤の柔軟性、金属等への密着性は良好となるが、反面高温での流動性が出てくるため、45℃或いは60℃といった高温に保存すると、容易にこの封止剤が軟化、流動して電池外に流出し、

漏すれば、この充填物は封口リング3、電池ケース2、及び封口板1のいずれに対しても密着が極めて良好であり、かつ電解液に溶解しないため、封口部の気密性は十分に保持される。従って、電池の耐漏液性能は大巾に向上し、更に保存中の電解液の逸散がないので、保存性能も大巾に向上する。

次に前記した本発明の封止剤を使用した封口構造を持つ扁平型非水電解液電池Aと、従来のポリイソブチレンを封止剤として使用した同型電池Bの保存後の放電性能比較、及び耐漏液性能比較を第1表、第2表に示す。なおA、Bいずれの電池も外径23.0 $\frac{mm}{mm}$ 、電池総高2.0 $\frac{mm}{mm}$ のものとした。

10℃) とのサイクル試験 (MIL. STD 202D-106C) を10日間実施後、常温で90日間放置後の漏液電池個数をそれぞれ示した。

第 1 表

電池	保存期間	製造直後	60℃3ヶ月	45℃6ヶ月	常温1年後
A		1200 時間	1160 ,	1160 ,	1200 ,
B		1200 時間	900 ,	1050 ,	1100 ,

第 2 表

電池	試験条件	46℃100日 保存後	60℃100日 保存後	サイクル試験後
A		0/200	1/200	0/200
B		34/200	92/200	40/200

なお、このような封止剤の使用は扁平型電池だけでなく、第4図に示す円筒型非水電解液電池及び第5図に示す細型非水電解液電池の封口部に同様

微粉末を混合した金属等への密着性が極めて良く、かつ有機電解液に溶解しない封止剤を介在したものである。従って電池の気密性は良好に保たれるとともに電解液の漏出を防止して、保存性能並びに耐漏液性能を大巾に向上させることができた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例における扁平型非水電解液電池の断面図、第2図は第1図A部の拡大断面図、第3図は封止剤のビッチに対する球状シリコン樹脂微粉末の配合比と、電池漏液率との関係を示す図、第4図は本発明の他の実施例である円筒型非水電解液電池の半截側面図、第5図は同じく細型非水電解液電池の半截側面図である。

1……負極端子を兼ねた封口板、1a……負極端子を兼ねた電池ケース、1'……負極端子兼集電棒、2……正極端子を兼ねた電池ケース、2a……かしめ板、2b……正極端子、3……絶縁封口リング、3a……封口板、3b……スリーブ状封口体、4……正極合剤、5……負極、6……セパレータ、8……非水電解液、9a……封止剤。

に適用することができる。

第4図の円筒型電池では、負極端子を兼ねた電池ケース1aと円盤状の樹脂製封口板3aとの間及びこの封口板にかしめ固定された正極の内部端子であるアルミニウム製かしめ板2aとの間に封止剤9aをそれぞれ介在させ、かしめ板2a上に正極端子2bを固定したものである。

又、第5図の細型電池では正極端子を兼ねた細長い筒状の電池ケース2と合成ゴム製のスリーブ状絶縁封口体3bとの間、及びこの封口体と負極端子をなす負極集電棒1'の間にそれぞれ封止剤9aを介在したものである。

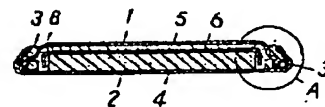
これらの構造であっても、前述した扁平型電池と同様、優れた耐漏液性と保存性能が得られる。

発明の効果

上記実施例より明らかなように、本発明は扁平型非水電解液電池において、合成樹脂製封口リングと電池ケースとが相対する部分、及び封口リングと封口板とが相対する部分に、ビッチを主体とし、これに5〜20重量%の球状シリコン樹脂

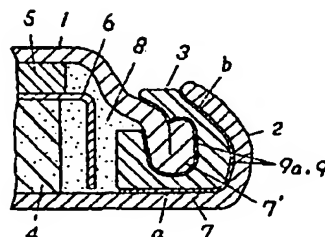
- 1- 負極端子を兼ねた封口板
- 2- 正極端子を兼ねた電池ケース
- 3- 絶縁性封口リング
- 4- 正極合剤
- 5- 負極
- 6- セパレータ
- 8- 非水電解液

第 1 図

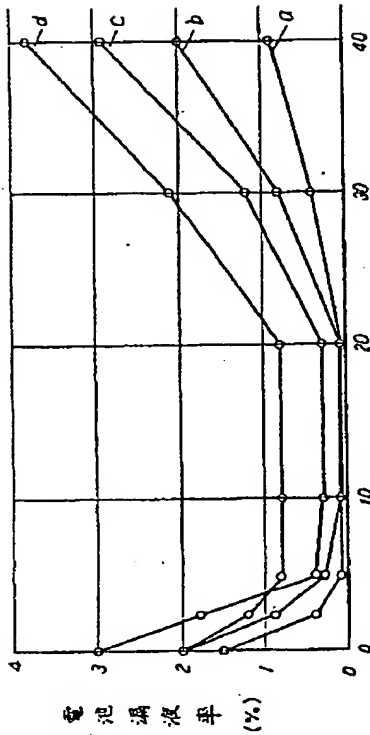


- 7- 合成樹脂製封口リング3と電池ケース2とが相対する部分
- 7'- 封口リング3と封口板1とが相対する部分
- 9a- 封止剤

第 2 図

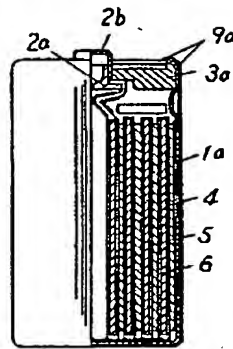


第 3 図



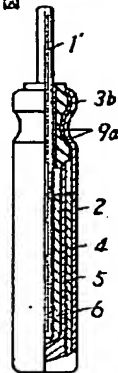
ビッチに対する球形シリコン炭素微粉の配合比 (重量%)

第 4 図



- 1a-負極端子を兼ねた電池ケース
- 2a-かしめ鉄
- 2b-正極端子
- 3a-封口板
- 4-正極合剤
- 5-負極
- 6-セパレータ
- 9a-封止剤

第 5 図



- 1'-負極端子兼直経棒
- 2-正極端子を兼ねた電池ケース
- 3b-スリーブ状封口体